

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-135490

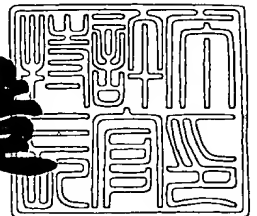
出 願 人  
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3017659

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00192

【提出日】 平成12年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/09  
B41C 1/055 501  
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粗面化されたアルミニウム基体上に下記式で定義される空隙率が 20～70%の範囲にあり、表面に露出したマイクロポアの直径が 15 nm 以下である陽極酸化皮膜を形成してなる支持体上に、赤外線レーザー露光により書き込み可能な記録層を設けてなり、且つ、現像処理後の非画像部の接触角が 20 度以下であることを特徴とする平版印刷版原版。

$$\text{空隙率 (\%)} = [1 - (\text{酸化皮膜密度} / 3.98)] \times 100$$

【酸化皮膜密度 (g/cm<sup>3</sup>) = 単位面積あたりの酸化皮膜重量 / 酸化皮膜膜厚]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版原版に関するものであり、特に、光熱変換によってレーザー光を熱に変換し、発生した熱により記録を行うヒートモード型の感熱記録層を設けた平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版させる技術が注目されている。

このような画像形成材料としては、感光層中に存在する赤外線吸収剤がその光熱変換作用を発現し、露光により発熱し、その熱により感光層の露光部分が可溶化し、ポジ画像を形成する所謂サーマルタイプのポジ型平版印刷版や、その熱により、ラジカル発生剤や酸発生剤がラジカルや酸を発生し、それによりラジカル重合反応や酸架橋反応が進行して不溶化し、ネガ型画像を形成するサーマルタイプのネガ型平版印刷版が挙げられる。

【0003】

このようなサーマルタイプの画像形成においては、レーザー光照射によって感光層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こす。しかしながら、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体では、支持体の熱伝導率が感光層に比べ極めて高いため、感光層支持体界面付近で発生した熱は画像形成に充分使用されないうちに支持体内部に拡散してしまい、その結果感光層支持体界面では、ポジ型感光層は分解反応が不十分となり、本来の非画像部分に残膜が発生してしまうという低感度の問題を本質的に抱えている。

この問題に対処するため、ポジ型では感光層支持体界面での感光層現像性を向上させるため下塗りがいろいろ検討されており、一方ネガ型では後加熱によって露光部分を強制的に硬化させたり表面層が特に硬化しやすいように感光層を調整することが試みられているが、いずれにおいても十分満足のいくレベルには到達できていない。

特に最近の市場動向として、生産性の向上のため露光時間の短縮化や、レーザーの長寿命化のためになるべく低出力で使用したいなどの要求が強いため、レーザー光で直接製版可能であり、発生した熱を効率よく画像形成反応に生かし、非画像部のアルカリ性現像液に対する溶解性に優れ、高感度化と非画像部の親水性の低さに起因する印刷汚れが抑制された平版印刷版原版が求められていた。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、赤外線レーザー露光により書き込み可能であり、高感度で記録可能であり、印刷汚れ性が良好なサーマルタイプの平版印刷版原版を提供することにある。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、アルミニウム基体上に、断熱性が高く、且つ、親水性の皮膜を形成することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の平版印刷版原版は、粗面化されたアルミニウム基体上に、下記式で定義される空隙率が20～70%の範囲にあり、表面に露出したマイクロポアの直径が15nm以下である陽極酸化皮膜を形

成してなる支持体上に、赤外線レーザー露光により書き込み可能な記録層を設けとなり、且つ、現像処理後の非画像部の接触角が20度以下であることを特徴とする。

$$\text{空隙率 (\%)} = [1 - (\text{酸化皮膜密度} / 3.98)] \times 100$$

ここで、酸化皮膜密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) = 単位面積あたりの酸化皮膜重量 / 酸化皮膜膜厚

この平版印刷版原版に設けられる赤外線レーザーで書き込み可能な記録層としては、赤外線吸収剤、熱によって酸或いはラジカルを発生する化合物、及び、酸或いはラジカルによって架橋を形成したり、重合反応を起こす化合物、を含有するネガ型の記録層、または、赤外線吸収剤、及び、熱によって結合構造が解け、アルカリ水溶液等に可溶性となる化合物を含有するポジ型の記録層が挙げられる。

#### 【0006】

本発明の作用は明確ではないが、アルミニウム（合金）基体上に所定の空隙率と所定の開口部を有するマイクロポアが形成された陽極酸化皮膜を形成することで、この陽極酸化皮膜が、内部に空隙部分を多数有する断熱層として働くようになり、感光層支持体界面の熱伝達性を下げ、感度向上につながったものと考えられる。また、露光、現像処理を経て露出された非画像部の接触角は前記陽極酸化皮膜の存在により20度以下に保持され、親水性、撥インク性に優れるため、非画像部の汚れを効果的に防止し、高画質の画像形成が達成できるものと考えられる。また、陽極酸化皮膜の表層部分のみを封孔し、内部に空隙部分を残すように封孔処理を施すと一層感度を向上できる。

本発明の好ましい態様においては、さらに、陽極酸化皮膜表面を酸、或いはアルカリで処理することで、所定の形状のマイクロポア直径を達成することができ、より一層の感度及び親水性の向上が達成できる。また、所定の形状のマイクロポア直径に調整するために封孔処理と組み合わせてもよい。このような構造の支持体は、断熱性に極めて優れるため、感度向上できることに加え、さらに感光層中の染料、バインダー等の親油成分の残膜等も効果的に防ぐことができ、親水性が向上するため、汚れ性を向上できるという利点も有する。

#### 【0007】

# 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

## <支持体>

本発明に用いられる支持体は、粗面化されたアルミニウム基体上に所定の空隙率と所定の直径のマイクロポアを有する陽極酸化皮膜（以下、適宜、特定陽極酸化皮膜と称する）を形成してなることを特徴とする。

### （アルミニウム基体）

支持体の基板となるアルミニウム基体としては、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属、即ち、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。以下、本発明でアルミニウム基体と称する場合、不可避的不純物を含有する純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙を包含するものとする。

また、本発明のアルミニウム基体として、さらに、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シート等を用いることもできる。

### 【0008】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に基板として適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などの材料を適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の高さ、印刷版の高さ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。

## 【 0 0 0 9 】

〔基板の粗面化処理〕

(砂目立て処理)

アルミニウム板はより好ましい形状に砂目立て処理させる。砂目立て処理方法は、特開昭 5 6 - 2 8 8 9 3 号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

## 【 0 0 1 0 】

その中でも本発明に有用に使用される砂目表面を作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は陽極時電気量  $50 \text{ C/dm}^2 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$  の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度  $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間 1 秒～30 分、電流密度  $5 \text{ A/dm}^2 \sim 400 \text{ A/dm}^2$  の条件で直流又は交流を用いて行われる。電気化学的粗面化は、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層と基板の密着を向上する上でも不可避である。

この粗面化により、平均直径約  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  のクレーターまたはハニカム状のピットをアルミニウム表面に 30～100%の面積率で生成することが出来る。ここで設けたピットは印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する作用がある。

電気化学的処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち電流と電流を流した時間の積が電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成出来ることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さとしては  $R_a = 0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$  が好ましい。

## 【 0 0 1 1 】



## (エッチング処理)

このように砂目立て処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100℃であり、Alの溶解量が5～20 g/m<sup>3</sup>となるような条件が好ましい。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。

## 【0012】

## ＜空隙を有する陽極酸化皮膜形成処理＞

以上のようにして処理されたアルミニウム基板上に陽極酸化処理を施すことにより、空隙を有する陽極酸化皮膜を形成する。

陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独あるいはこれらの二種以上を組み合わせる水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

## 【0013】

この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属

のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオン；等が挙げられ、その濃度としては0～10000ppm程度含まれても良い。

## 【0014】

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80%、液温-5～70℃、電流密度0.5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10～200秒の範囲が適当である。本発明においては、陽極酸化皮膜は0.5～20g/m<sup>2</sup>の範囲で形成されることが好ましく、0.5g/m<sup>2</sup>以下であると版に傷が入りやすく、20g/m<sup>2</sup>以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.0～10g/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは、1.5～6g/m<sup>2</sup>である。

## 【0015】

本発明においては、この皮膜の空隙率を20～70%となるように陽極酸化皮膜を形成することを要し、好ましくは20～60%、さらに好ましくは30～50%の空隙率を有するものである。空隙率が20%未満であると感度向上効果が不十分であり、70%を超えると汚れ性が悪化する傾向があり、いずれも好ましくない。

具体的な皮膜の空隙率の制御方法としては、電流密度を低くして、長時間陽極酸化を行うことで、小さな空孔が多数形成される傾向にある。また、電解液の温度を高くしたり、電解液の濃度を高くしたり、溶解性の高い電解液を用いると、陽極酸化皮膜の表面に形成される空孔の直径が大きくなる傾向があることが知られており、これらの制御方法については、当業者が適宜選択することができる。

## 【0016】

本発明においては、前述のように陽極酸化条件を最適化することによって空隙率、マイクロポアの分布密度を調整した後、さらに空隙率を高める目的で酸又はアルカリ水溶液により処理することもできる。この処理は、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を酸又はアルカリ水溶液に浸漬し、陽極酸化皮膜を0.

0.5～2.0 g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1～5 g/m<sup>2</sup>溶解する処理である。

上記の皮膜溶解量を得るための処理条件として以下の条件範囲をとることが好ましい。具体的な条件としては、酸水溶液で処理する場合には、硫酸、リン酸、又はこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましく、濃度としては、10～500 g/l、好ましくは20～100 g/l、温度としては10～90℃の範囲、好ましくは40～70℃の範囲、浸漬処理時間としては10～300秒、好ましくは30～120秒である。一方、アルカリ水溶液で処理する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、又はこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましく、その水溶液のpHとしては11～13の範囲、好ましくは11.5～12.5の範囲、温度としては10～90℃の範囲、好ましくは30～50℃の範囲、浸漬処理時間としては5～300秒、好ましくは10～30秒である。この範囲より緩やかな条件では、陽極酸化皮膜が溶解するまでの時間が著しく長くなり、作業効率が低下し、より厳しい条件で処理する場合には極端な短時間のうちに陽極酸化皮膜が溶解してしまうため、実用上好ましい制御がし難くなるため、いずれも好ましくない。

#### 【0017】

##### （封孔処理）

陽極酸化処理して皮膜を作成後、或いは、陽極酸化後に空隙率を高めるための酸又はアルカリ水溶液による陽極酸化皮膜の溶解処理を行った後に、陽極酸化皮膜表面のマイクロポアを所定の直径に調整するように封孔処理が行われることが好ましい。ここでの封孔処理は、陽極酸化皮膜の断面（厚み）方向における最上部以外は空隙を残し、最上部のみを封孔する条件で行われることが好ましい。

例えば、特開平4-176690号や、特開平5-202496号公報に記載の加圧水蒸気や熱水による陽極酸化皮膜の封孔処理のようなポアの上部から封頂できる方法が好ましく挙げられる。また、上記の水蒸気封孔処理の他にも、珪酸塩処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理、トリエタノールアミン処理、炭酸バリウム塩処理、極微量のリン酸塩を含む熱水処理等の公知の方法を用いて行うこともできる。

陽極酸化皮膜のマイクロポア径は15 nm以下であることを要するが、10 nm

m以下であることがさらに好ましい。このマイクロポアが大きすぎる場合、例えば、20nm以上となるような場合、印刷時の汚れ性が劣化するといった問題が生じる。

## 【0018】

その他にも空隙率を範囲内にできれば方法は特に問わないが、例えば、溶液による浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

## 【0019】

具体的処理方法として、例えば、特開昭60-149491号公報に開示されている、少なくとも1個のアミノ基と、カルボキシル基及びその塩の基並びにスルホ基及びその塩の基からなる群から選ばれた少なくとも1個の基とを有する化合物からなる層、特開昭60-232998号公報に開示されている、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個の水酸基を有する化合物及びその塩から選ばれた化合物からなる層、特開昭62-19494号公報に開示されているリン酸塩を含む層、特開昭59-101651号公報に開示されているスルホ基を有するモノマー単位の少なくとも1種を繰り返し単位として分子中に含む高分子化合物からなる層等をコーティングによって設ける方法が挙げられる。

## 【0020】

また、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸エステル、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれる化合物層を設ける方法もある。

## 【0021】

封孔処理には、該不飽和基を有するシランカップリング剤を塗設処理しても良く、例えばN-3-(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシイメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メトキシジメチルビニルシラン、1-メトキシ-3-(トリメチルシロキシ)ブタジエン、スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、O-(ビニロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジアリルアミノプロピルメトキシシランを挙げることができる。これらのうち好ましくは、不飽和基の反応性が早いメタクリロイル基、アクリロイル基を含むカップリング剤が好ましいが、不飽和基が2官能であればビニル基、アリル基であればかまわない。

## 【0022】

その他にも特開平 5 - 5 0 7 7 9 に示すゾルゲルコーティング処理、特開平 5 - 2 4 6 1 7 1 に示すホスホン酸類のコーティング処理、特開平 6 - 2 3 4 2 8 4、特開平 6 - 1 9 1 1 7 3 及び特開平 6 - 2 3 0 5 6 3 に記載のバックコート用素材をコーティングにより処理する方法、特開平 6 - 2 6 2 8 7 2 に示すホスホン酸類の処理、特開平 6 - 2 9 7 8 7 5 に示すコーティング処理、特開平 1 0 - 1 0 9 4 8 0 に記載の方法で陽極酸化処理する方法、特願平 1 0 - 2 5 2 0 7 8 及び特願平 1 0 - 2 5 3 4 1 1 に記載の浸漬処理方法等、何れの方法によっても良い。

## 【 0 0 2 3 】

## ＜画像形成層＞

以上のように作成された本発明に係るアルミニウム支持体には必要に応じて以下の画像形成層が形成される。本発明に用いられる画像形成層は、赤外線レーザーの照射により書き込み可能なものであれば、特に制限されない。このような、赤外線レーザー露光により直接記録可能であり、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する感光層を以下、適宜、サーマルタイプ感光層と称する。

サーマルタイプのレーザー直描型平版印刷版用感光層としては、公知のものを適用することができ、例えば、特開平 9 - 2 2 2 7 3 7 号、特開平 9 - 9 0 6 1 0 号、特開平 9 - 8 7 2 4 5 号、特開平 9 - 4 3 8 4 5 号、特開平 7 - 3 0 6 5 2 8 号の各公報、或いは本願出願人による特願平 1 0 - 2 2 9 0 9 9 号、特願平 1 1 - 2 4 0 6 0 1 号の各明細書に記載の感光層、記録層などが挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

このようなサーマルタイプ感光層は、赤外線吸収剤、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性高分子化合物及びその他の任意成分を含有する。ポジ型の記録層は、光照射や加熱により発生する酸や熱エネルギーそのものにより、層を形成していた高分子化合物の結合が解除されるなどの働きにより水やアルカリ水に可溶性となり、現像により除去されて非画像部を形成するものである。ネガ型の記録層は、光照射や加熱により発生するラジカル或いは酸が開始剤や触媒となり、記録層を構成する化合物が重合反応、架橋反応を生起し、硬化して画像部を形成するものである。

## 【0025】

なお、本発明の記録層には、水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子が用いられるが、この高分子化合物を、以下、適宜、単に「アルカリ水可溶性高分子」と称する。

本発明の記録層に好適な、このような高分子化合物としては、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

中でも、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

## 【0026】

- (1) フェノール基 ( $-Ar-OH$ )
- (2) スルホンアミド基 ( $-SO_2NH-R$ )
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)  
 $[-SO_2NHCOR, -SO_2NH-SO_2R, -CONH-SO_2R]$
- (4) カルボン酸基 ( $-CO_2H$ )
- (5) スルホン酸基 ( $-SO_3H$ )
- (6) リン酸基 ( $-OPO_3H_2$ )

## 【0027】

上記(1)～(6)中、 $Ar$ は置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、 $R$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

## 【0028】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

## 【0029】

上記(1)～(3)より選ばれるアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、*m*-/*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(*m*-、*p*-、または*m*-/*p*-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることができる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

#### 【0030】

アルカリ水可溶性高分子の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの高分子を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

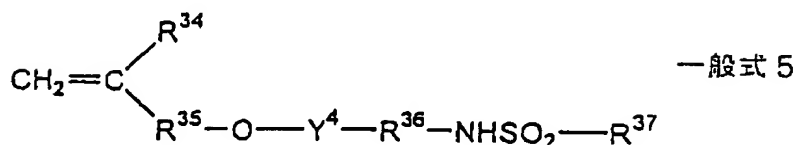
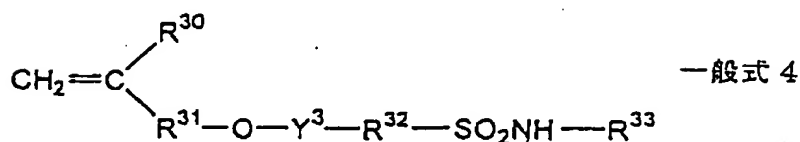
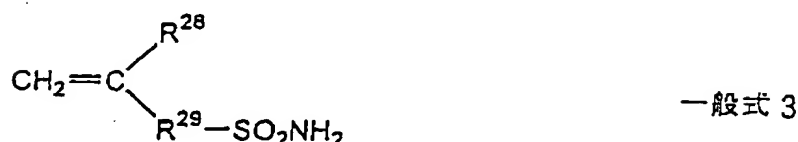
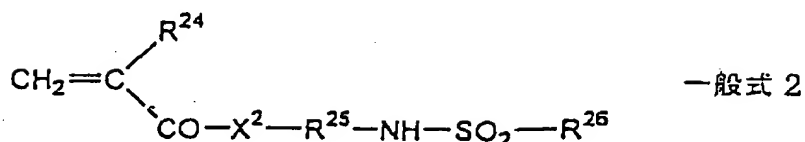
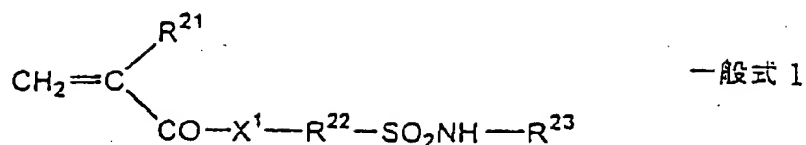
#### 【0031】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式1～一般式5で表される化合物が挙げられる。



【0032】

【化1】



【0033】

〔式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に  $-\text{O}-$  または  $-\text{NR}^{27}-$  を表す。 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{24}$  は、それぞれ独立に水素原子または  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{32}$  及び  $\text{R}^{36}$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{27}$  及び  $\text{R}^{33}$  は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{37}$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{34}$  は、それぞれ独立に水素原子または  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{35}$  は、それぞれ独立に単結合、または置換基を有していてもよい炭素数 1～12

のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 $Y^3$ 、 $Y^4$  は、それぞれ独立に単結合、または $-CO-$ を表す。]

## 【0034】

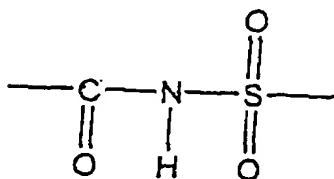
一般式1～5で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷用材料では、特に、 $m$ -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 $N$ -( $p$ -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0035】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

## 【0036】

## 【化2】



## 【0037】

具体的には、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0038】

ポジ型記録層に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

## 【0039】

前記共重合体は、共重合させる（１）～（６）より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に１０モル％以上含まれているものが好ましく、２０モル％以上含まれているものがより好ましい。１０モル％未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

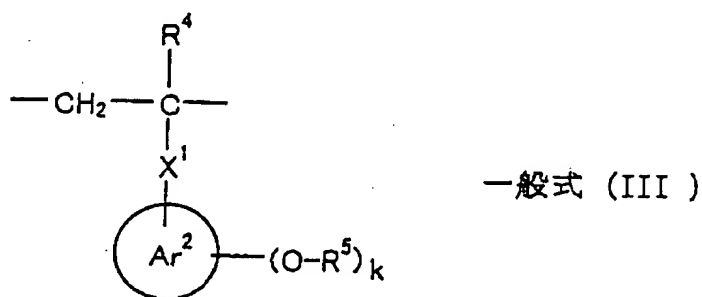
ネガ型の画像形成材料の記録層に使用できる好ましい高分子としては、ヒドロキシ基またはアルコキシ基が直接結合した芳香族炭化水素環を側鎖又は主鎖に有するポリマーが挙げられる。アルコキシ基としては、感度の観点から、炭素数２０個以下のものが好ましい。また、芳香族炭化水素環としては、原料の入手性から、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環が好ましい。これらの芳香族炭化水素環は、ヒドロキシ基またはアルコキシ基以外の置換基、例えば、ハロゲン基、シアノ基等の置換基を有していても良いが、感度の観点から、ヒドロキシ基またはアルコキシ基以外の置換基を有さない方が好ましい。

## 【0040】

本発明において、好適に用いることができるバインダーポリマーは、下記一般式（III）で表される構成単位を有するポリマー、又はノボラック樹脂等のフェノール樹脂である。

## 【0041】

## 【化３】



## 【0042】

式中、 $\text{Ar}^2$  は、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環を示す。 $\text{R}^4$  は、水素原子またはメチル基を示す。 $\text{R}^5$  は、水素原子または炭素数２０個以下のアルコキシ基を示す。 $\text{X}^1$  は、単結合または、C、H、N、O、Sより選ば

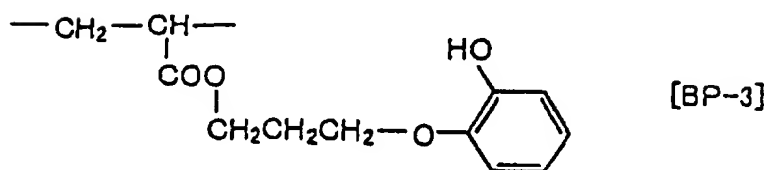
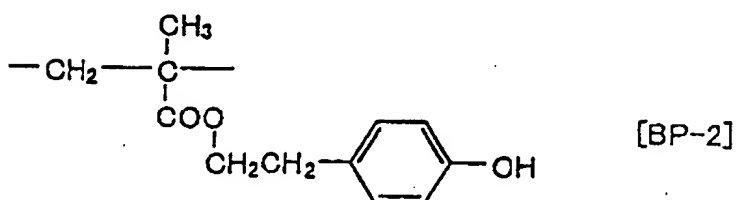
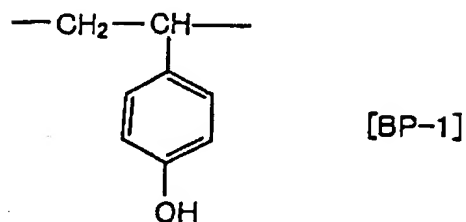
れた 1 種以上の原子を含み、かつ炭素数 0 ～ 2 0 個の 2 価の連結基を示す。k は、1 ～ 4 の整数を示す。

【 0 0 4 3 】

まず、本発明において、好適に用いられる一般式 (III) で表される構成単位の例 ([BP-1] ～ [BP-6]) を以下に挙げるが、本発明はこれに制限されるものではない。

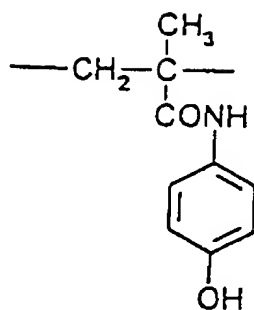
【 0 0 4 4 】

【化 4】

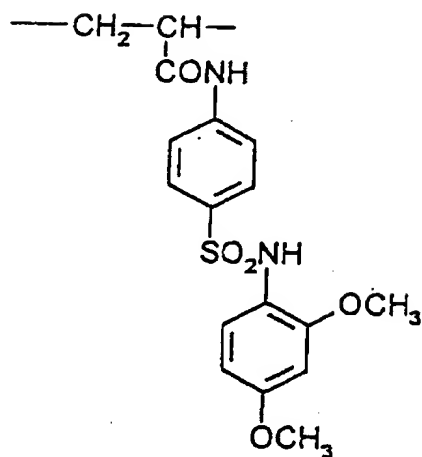


【 0 0 4 5 】

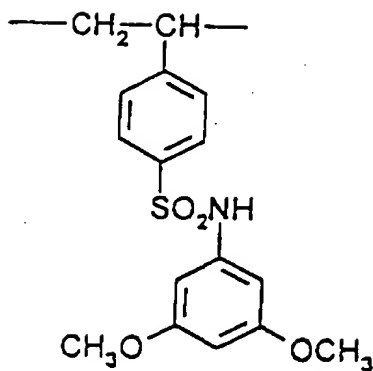
【化 5】



[BP-4]



[BP-5]



[BP-6]

【0046】

これらの構成単位を有するポリマーは、対応するモノマーを用い、従来公知の方法によりラジカル重合することにより得られる。

## 【 0 0 4 7 】

次に、ノボラック類について述べる。本発明で好適に用いられるノボラック樹脂は、フェノールノボラック、o-、m-、p-の各種クレゾールノボラック、及びその共重合体、ハロゲン原子、アルキル基等で置換されたフェノールを利用したノボラックが挙げられる。

これらのノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000～2万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000～15000の範囲である。多分散度は1以上が好ましくは、さらに好ましくは1.1～1.0の範囲である。

## 【 0 0 4 8 】

本発明に係る記録層に含有される赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、レーザ走査により光化学反応等が起こり、記録層の現像液に対する溶解性が大きく増加する。

本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料又は顔料である。好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

これらの赤外線吸収剤は、露光波長に対して光熱変換機能を有するものであればいずれも適用できるが、具体的には、例えば、本願出願人による特開平11-

9 8 5 号公報段落番号〔0 0 3 8〕～〔0 0 5 0〕に記載のものを好適に適用できる。

これらの染料又は顔料の添加量としては、記録層塗布液の全固形分に対して、0. 0 1～3 0 重量％程度であることが好ましい。

【0 0 5 0】

さらに、特願平 1 0 - 2 3 7 6 3 4 号に記載のアニオン性赤外線吸収剤も好適なものとして挙げることができる。

【0 0 5 1】

ネガ型記録層には、露光部におけるアルカリ水可溶高分子化合物のアルカリ水溶解性を低下させるために、光または熱により分解して酸を発生する酸発生剤及び発生した酸により架橋反応を生起させ、バインダー高分子を硬化させる酸架橋剤、或いは、光または熱によりラジカルを発生させる化合物及び発生したラジカルにより重合し、硬化する化合物等、を含有させる。

【0 0 5 2】

本発明に係る記録層には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の公知の添加剤を併用することができる。

これらの化合物を好適な溶媒に溶解して感光層塗布液を調整し、先に述べた特定の空隙率とマイクロポアの直径とを有するアルミニウム支持体上に塗布することで、本発明の平版印刷版原版を得ることができる。

本発明に係る記録層の塗布量（固形分）は用途によって異なるが、0. 0 1～3. 0 g / m<sup>2</sup>の範囲に調整される。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光層の被膜特性は低下する。

【0 0 5 3】

【実施例】

以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## (実施例 1)

## ＜支持体の作成方法＞

(a) Al を主とする金属として、Si : 0.07%、Fe : 0.30%、Cu : 0.017%、Mn : 0.001%、Mg : 0.001%、Zn : 0.001%、Ti : 0.03%、残部は Al と不可避不純物の合金を用いて溶湯を調整し、溶湯処理、濾過を行った上で、厚さ 500 mm 幅 1200 mm の鋳塊を DC 鋳造法で作成し、表面を平均 10 mm 面削機で削り取った後、約 5 時間 550℃ で均熱保持し、温度 400℃ に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ 2.7 mm の圧延板とし、更に連続焼鈍機を使って熱処理を 500℃ で行った後、冷間圧延で、厚さ 0.24 mm に仕上げた。このアルミ板を幅 1030 mm にした後、連続的に処理を行った。

## 【0054】

(b) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2.6 wt%、アルミニウムイオン濃度 6.5 wt%、温度 70℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 7 g/m<sup>2</sup> 溶解した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(c) 温度 30℃ の硝酸濃度 1 wt% 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt% 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

## 【0055】

(d) 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸 1 wt% 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt%、アンモニウムイオン 0.007 wt% 含む)、温度 50℃ であった。交流電源波形は図 1 に示した波形で電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 2 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 2 に示すものを 2 個使用した。

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 270 C/dm<sup>2</sup> であった。補助陽極には電源から流れる電



流の 5 % を分流通した。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 0 5 6 】

(e) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2 6 w t %、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 w t % でスプレーによるエッチング処理を 7 0 ℃ でおこない、アルミニウム板を  $0.2 \text{ g} / \text{m}^2$  溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(f) 温度 6 0 ℃ の硫酸濃度 2 5 w t % 水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 w t % 含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこないった。ここまでの基板を基板 A とした。

【 0 0 5 7 】

(g) 基板 A を陽極酸化装置を使って硫酸濃度  $170 \text{ g} / \text{l}$ （アルミニウムイオンを 0 . 5 w t % 含む）、温度 4 0 ℃、 $30 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、2 0 秒にて陽極酸化処理をおこなってから、水洗をおこなった。

【 0 0 5 8 】

(h) つぎに、特許登録第 2 7 9 1 7 3 0 号公報記載の封孔処理装置を使用して水蒸気封孔処理を 1 0 0 ℃、1 気圧、1 0 秒間にて行った。

【 0 0 5 9 】

(i) つぎに、3 号珪酸ソーダ 1 % 水溶液にて 3 0 ℃、1 0 秒間処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。ここまでの基板を基板 B - 1 とする。

【 0 0 6 0 】

（下塗り層の形成）

前記基板 B - 1 に下記下塗り液を塗布し、塗膜を 8 0 ℃ で 1 5 秒間乾燥した。乾燥後の塗膜の被覆量は  $15 \text{ mg} / \text{m}^2$  であった。

【 0 0 6 1 】

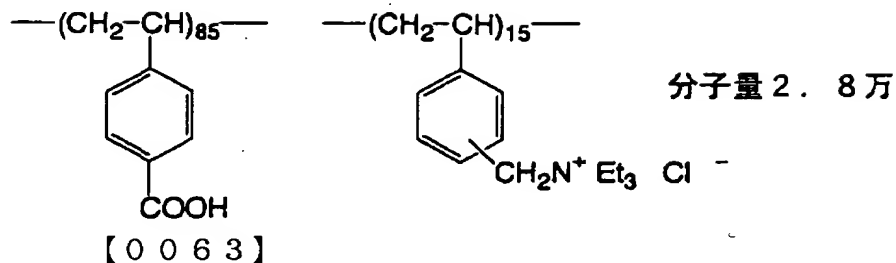
（下塗り液）

・ 下記高分子化合物 0 . 3 \text{ g}

- ・メタノール 1 0 0 g
- ・水 1 g

【 0 0 6 2 】

【化 6】



次いで、下記の感光層塗布液を調製し、下塗りした基板に、この感光層塗布液を塗布量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、実施例 1 の平版印刷版用原版を得た。

【 0 0 6 4 】

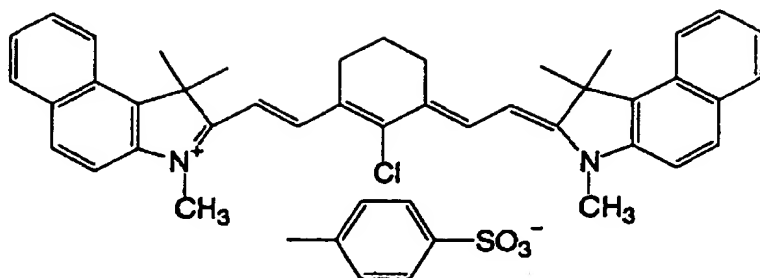
(感光層塗布液)

- |  |            |
|--|------------|
| ・カプリン酸   | 0. 0 3 g   |
| ・下記特定の共重合体 1   | 0. 7 5 g   |
| ・ m, p - クレゾールノボラック  | 0. 2 5 g   |
| (m / p 比 = 6 / 4、重量平均分子量 3, 5 0 0、未反応<br>クレゾール 0. 5 重量%含有) |            |
| ・ p - トルエンスルホン酸  | 0. 0 0 3 g |
| ・テトラヒドロ無水フタル酸  | 0. 0 3 g   |
| ・シアニン染料 A (下記構造)   | 0. 0 1 7 g |
| ・ピクトリアピュアブルー B O H の対イオンを<br>1 - ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料       | 0. 0 1 5 g |
| ・フッ素系界面活性剤   | 0. 0 5 g   |
| (メガファック F - 1 7 7、大日本インキ化学工業 (株) 製)                        |            |
| ・γ - ブチラクトン  | 1 0 g      |
| ・メチルエチルケトン   | 1 0 g      |
| ・1 - メトキシ - 2 - プロパノール                                     | 1 g        |

【0065】

【化7】

シアニン染料A



【0066】

〔特定の共重合体1の合成〕

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツロフラスコにメタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0067】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0068】

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツロフラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g(0.0258モル)、アクリロニトリル

ル 0.80 g (0.015 モル) 及び N, N-ジメチルアセトアミド 20 g を入れ、湯水浴により 65℃ に加熱しながら混合物を撈拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製) 0.15 g を加え 65℃ に保ちながら窒素気流下 2 時間混合物を撈拌した。この反応混合物にさらに N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド 4.61 g、メタクリル酸エチル 2.94 g、アクリロニトリル 0.80 g、N, N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」 0.15 g の混合物を 2 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに 65℃ で 2 時間得られた混合物を撈拌した。反応終了後メタノール 40 g を混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水 2 リットルにこの水を撈拌しながら投入し、30 分混合物を撈拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより 15 g の白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体 1 の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ 53,000 であった。

## 【0069】

上記のように得られた平版印刷版用原版をクレオ社製トレンドセッター(40 W の波長 830 nm 半導体レーザーを搭載したプレートセッター)にて露光した後、富士写真フイルム(株)製スタブロン 900 NP 現像機を使用して、富士写真フイルム(株)製 PS 版用現像液 LH-DP (1:7.8) 水希釈液で現像した。

## 【0070】

## &lt;空隙率の測定&gt;

陽極酸化皮膜の空隙率は次式により求めた。

$$\text{空隙率}(\%) = [1 - (\text{酸化皮膜密度} / 3.98)] \times 100$$

ここで、酸化皮膜密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) は [単位面積あたりの酸化皮膜重量 / 酸化皮膜膜厚] より求めた。なお、3.98 は化学便覧による酸化アルミニウムの密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) である。

単位面積あたりの酸化皮膜重量は、現像処理後の非画像部を所定の大きさに切断し、クロム酸/リン酸からなるメイソン液にて溶解し、減少分より算出した。また、膜厚は現像処理後の非画像部における陽極酸化皮膜を日本電子製走査型顕

微鏡 T20 にて観察し、50箇所を実測して平均膜厚を算出した。結果を表1に併記する。

## 【0071】

## ＜マイクロポア径の測定＞

現像処理後の非画像部の陽極酸化皮膜表面のマイクロポア径を、日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-900 にて加速電圧 12 kV、蒸着なしの条件にて 15 万倍で観察した SEM 写真から求めた。マイクロポア径は無作為に選んだ 50 個のポア径の平均値とした。結果を表1に併記する。

## 【0072】

## ＜接触角の測定＞

現像処理後の非画像部を適切な大きさに切断し、その表面に純水の水滴を滴下し、滴下 30 秒後に印刷版（非画像部）表面と水滴との接触角を測定する。これを 5 回繰り返してその平均値を接触角とした。結果を表1に併記する。

## 【0073】

## ＜感度の評価＞

上記のように画像形成した後、非画像部の濃度をマクベス濃度計にて測定し、急激に濃度が増えていく直前の版面エネルギー量を感度とした。結果を表1に併記する。

## 【0074】

## ＜汚れ性の評価＞

現像時に、フィニッシャー液として富士写真フイルム（株）製 FP-2W を仕込んで処理した以外は、上記と同様にして現像処理した。

現像処理された平版印刷版をハイデルベルグ社製 SOR-M 印刷機に取りつけて、版面全面にインキを付着させた状態から給水と給紙とを開始し、非画像部に対応する領域における印刷物上のインキ付着が取れていき、最終的に非画像部にインキが附着せず、汚れのない非画像部を形成するまでの損紙の枚数をもって印刷汚れ性の指標とした。枚数が少ないほど、汚れ性に優れると評価する。結果を表1に併記する。

## 【0075】

【表 1】

	空隙率	マイクロボア径 (nm)	現像処理後 の接触角	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	汚れ (枚)
実施例1	25%	4	拡張濡れ	120	9
実施例2	50%	8	拡張濡れ	100	10
実施例3	70%	15	拡張濡れ	90	12
比較例1	15%	8	拡張濡れ	150	10
比較例2	50%	20	拡張濡れ	120	30
比較例3	50%	8	30度	100	40
比較例4	80%	15	拡張濡れ	90	30

## 【0076】

## (実施例2)

実施例1に用いた基板B-1の製造工程において、水蒸気封孔処理に換えてpH13の水酸化ナトリウム水溶液、30℃45秒間浸漬した後、NaF0.1%、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>10%の混合水溶液に100℃で1分間浸漬処理を行った以外は同様にして基板B-2を作成し、実施例1と同様にして平版印刷版原版を得て、実施例2とした。実施例1と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

## (実施例3)

実施例2に用いた基板B-2の製造工程において、陽極酸化処理条件をシュウ酸50%/1溶液、30℃、2分間とし、pH13の水酸化ナトリウム水溶液の浸漬処理条件を50℃、2分間に変えた他は、実施例2と同様にして平版印刷版原版を得て、実施例3とした。実施例1と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

## 【0077】

## (比較例1)

実施例1に用いた基板B-1の製造工程において、陽極酸化処理条件を硫酸100g/l、電流密度20A/dm<sup>2</sup>、処理時間30秒とした他は、実施例1と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例1とした。実施例1と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

## (比較例2)

実施例 2 に用いた基板 B - 2 の製造工程において、 $\text{NaF}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  混合水溶液浸漬処理を行なわなかった以外は、実施例 2 と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例 2 とした。実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0078】

(比較例 3)

実施例 2 に用いた基板 B - 2 の製造工程において、 $\text{NaF}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  混合水溶液への浸漬処理に換えて、硫酸バリウム 1 % 水溶液、95℃、2 分間にて浸漬処理を行った以外は、実施例 2 と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例 3 とした。実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 に示した。

(比較例 4)

実施例 3 の製造工程において、水酸化ナトリウム浸漬処理における処理時間を 2 分間から 3 分間に変えた以外は、実施例 3 と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例 4 とした。実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0079】

表 1 の結果より明らかなように、アルミニウム基板の表面に所定の空隙率と所定の物性を有する皮膜を形成してなる支持体を用いた本発明の平版印刷版原版はいずれも感度に優れ、印刷汚れ性も良好であることがわかった。

一方、形成された皮膜における空隙率が低すぎる比較例 1 では支持体の断熱性が不十分となり、感度が低下した。また、形成された皮膜の空隙率が高すぎる比較例 4 では、感度は良好であるが印刷汚れ性に問題があった。また、形成された皮膜の空隙率が本発明の範囲を満たしていても、マイクロポア径や非画像部の接触角が本発明の範囲外である比較例 2 及び 3 はいずれも印刷汚れ性に劣っていた。

【0080】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いてコンピュータ等のデジタルデータから直接記録することができ、高感度で、印刷時の汚れ性に優れるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

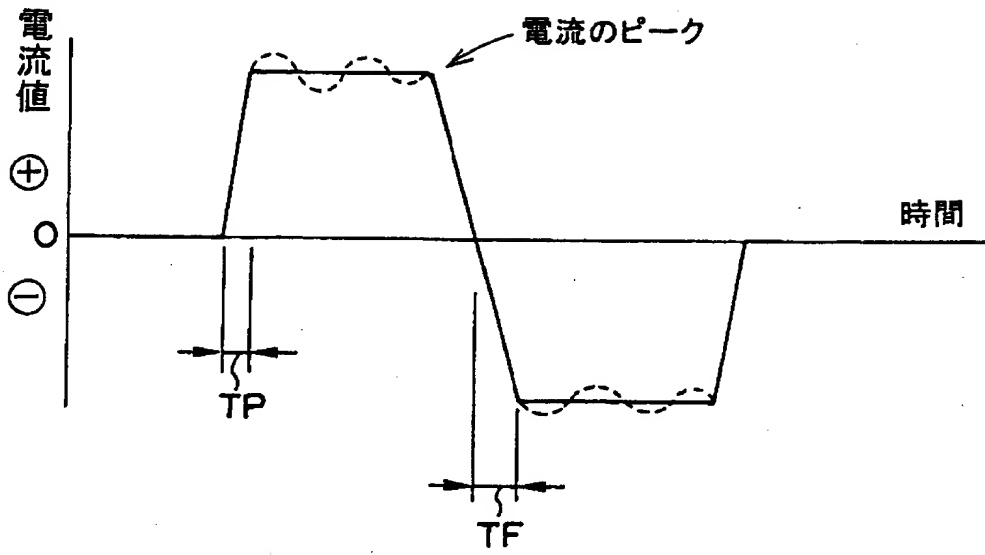
【図 1】 本発明の平版印刷版原版のアルミニウム支持体の電気化学的粗面化に用いる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 2】 本発明の平版印刷版原版のアルミニウム支持体の電気化学的粗面化に用いるラジアルドラムローラを備えた装置の概略構成図である。

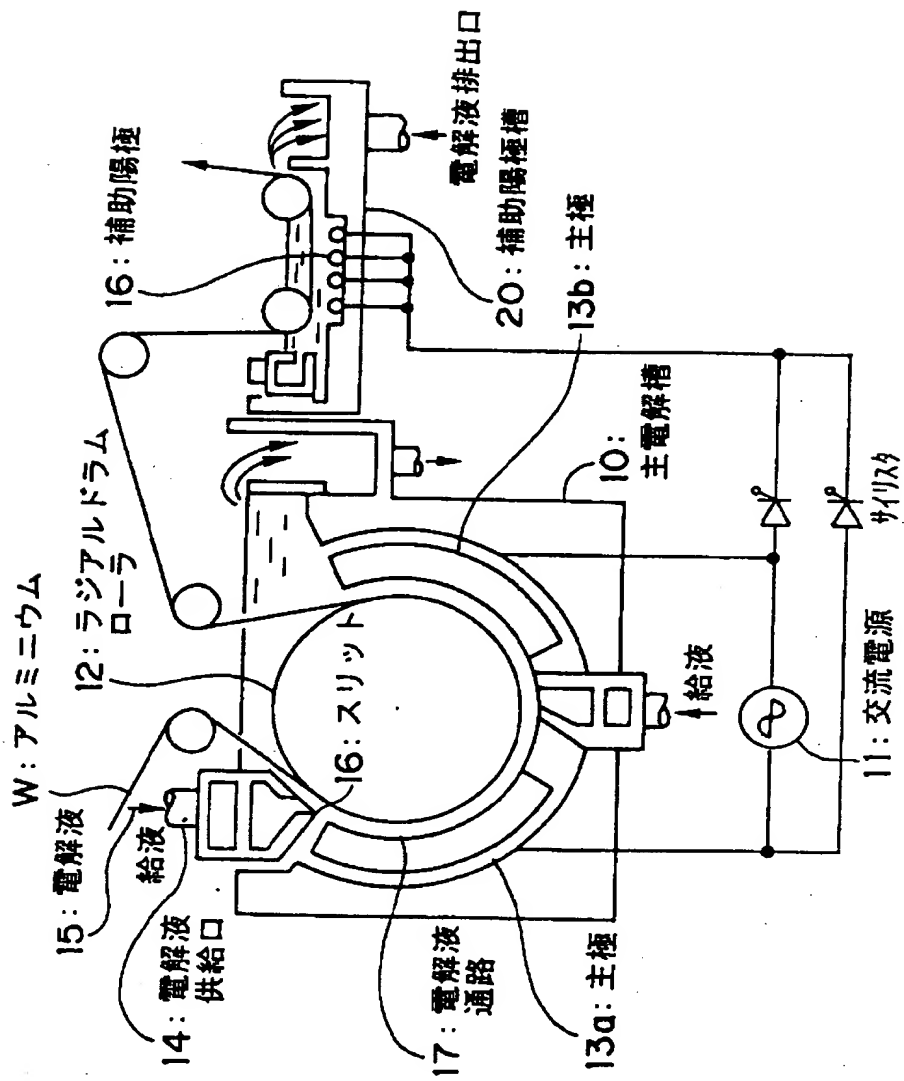


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線レーザー露光により書き込み可能であり、高感度で記録可能であり、印刷汚れ性が良好なサーマルタイプの平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 粗面化されたアルミニウム基体上に下記式で定義される空隙率が20～70%の範囲にあり、表面に露出したマイクロポアの直径が15nm以下である陽極酸化皮膜を形成してなる支持体上に、赤外線レーザー露光により書き込み可能な記録層を設けてなり、且つ、現像処理後の非画像部の接触角が20度以下であることを特徴とする。下記式において、酸化皮膜密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は、  
[単位面積あたりの酸化皮膜重量/酸化皮膜膜厚] より求める。

$$\text{空隙率 (\%)} = [1 - (\text{酸化皮膜密度} / 3.98)] \times 100$$

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社